

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **54-074898**

(43)Date of publication of application : **15.06.1979**

(51)Int.Cl.

C08G 59/14

(21)Application number : **52-142268**

(71)Applicant : **ASAHI GLASS CO LTD**

(22)Date of filing : **29.11.1977**

(72)Inventor : **OTSUKA IWAHIRO
KAWAHARA HIROSHI**

(54) PREPARATION OF EPOXY RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a light-colored, high polymeric epoxy resin having high heat resistance, by reacting a low molecular epoxy resin having 2 or more epoxy groups, with a dihydric phenol, in the presence of a quaternary ammonium salt as a catalyst.

CONSTITUTION: A high polymeric epoxy resin useful for laminating, molding, powder coating, etc., is prepared by reacting (A) a low molecular epoxy resin having two or more 1,2-epoxy groups, pref. the resin of the formula (n is an integer of 0-4; A is a residue of dihydric phenol such as bisphenol A) obtained by the reaction of bisphenol A with epichlorohydrin, with (B) a dihydric phenol, in the presence of (C) 0.0001-0.05 mole, based on 1 mole of the dihydric phenol, of a catalyst comprising a quaternary ammonium salt such as methyl tricaprilyl ammonium chloride, in the absence of solvent, at 100-200°C.

AN 1979:576136 HCAPLUS
 DN 91:176136
 OREF 91:28421a,28424a
 ED Entered STN: 12 May 1984
 TI Manufacture of epoxy resins
 IN Otsuka, Yoshihiro; Kawahara, Hiroshi
 PA Asahi Glass Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC C08G059-14
 CC 36-3 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 54074898	A	19790615	JP 1977-142268	19771129
	JP 61027406	B	19860625		
PRAI	JP 1977-142268	A	19771129		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 54074898	IC	C08G059-14
	IPCI	C08G0059-14; C08G0059-00 [C*]
	IPCR	C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-00 [I,A]; C08G0059-14 [I,A]; C08G0059-50 [I,A]

AB Epoxy resins were treated with biphenols in the presence of a quaternary ammonium salt for increased mol. weight. Thus, 268 parts bisphenol A-epichlorohydrin copolymer (epoxy equivalent 190) was treated with 149 parts tetrabromobisphenol A in the presence of 0.16 part Aliquat 336 [5137-55-3] at 150° for 5 h to give a resin with epoxy equivalent 505.5, stable <30 h at 120°.

ST epoxy resin chain extender bisphenol; ammonium catalyst epoxy resin

IT Quaternary ammonium compounds, uses and miscellaneous
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
 (catalysts, in manufacture of chain-extended epoxy resins)

IT Epoxy resins, preparation
 RL: PREP (Preparation)
 (manufacture of chain-extended, catalysts for)

IT Polymerization catalysts
 (quaternary ammonium compds., in chain extension of epoxy resins)

IT 56-37-1 2390-64-9 5137-55-3
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
 (catalysts, in manufacture of chain extended epoxy resins)

IT 25068-38-6P
 RL: PREP (Preparation)
 (manufacture of high-mol.-weight, catalysts for)

IT 26265-08-7P
 RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
 (manufacture of, catalyst for)

DERWENT-ACC-NO: 1979-55348B

DERWENT-WEEK: 198629

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High mol. wt. epoxy! resin prodn. by reacting low mol.
wt. epoxy! resin with dihydric phenol in presence of
quat. ammonium salt catalyst

INVENTOR: KAWAHARA H; OTSUKA I

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI GLASS CO LTD[ASAG]

PRIORITY-DATA: 1977JP-142268 (November 29, 1977)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP 54074898 A</u>	June 15, 1979	JA
JP 86027406 B	June 25, 1986	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 54074898A	N/A	1977JP-142268	November 29, 1977

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	C08G59/00	20060101
CIPS	C08G59/14	20060101
CIPS	C08G59/50	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54074898 A

BASIC-ABSTRACT:

Method comprises reacting epoxy resin (a) having ?2 1,2-epoxy gp. with dihydric phenol (b) in presence of quat ammonium salt catalysts. Pref. Epoxy resin (a) is produced from dihydric phenol, dihydric alcohol and epichlorohydrine, and is of formula (I) (where n = 0-4 and A is dihydric phenol residue. Dihydric phenols are bisphenol of formula (II) (where Y is 1-5C alkylene, halogenated alkylene, -SO2- -S-, -SO-, or -O-, Y is Cl or Br, and h and k are 0-4.)

The prod. has high in m.pt. low colouration good heat stability it is useful for laminates, mouldings, coatings, adhesives, etc.

TITLE-TERMS: HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYEPOXIDE RESIN PRODUCE REACT LOW DI
HYDRIC PHENOL PRESENCE QUATERNARY AMMONIUM SALT CATALYST

ADDL-INDEXING-TERMS:

LAMINATE MOULD COATING ADHESIVE

DERWENT-CLASS: A21

CPI-CODES: A02-A; A05-A02; A05-A03;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0034 0203 0208 0209 0229 1282 1313 1373 1375 1377 1601 2002 2043
2065 2178 2198 2545 2585 2589 2600 2667 2685 2718

Multipunch Codes: 03- 045 05- 062 063 169 199 220 221 222 226 231 240 263 273
293 331 336 359 37& 400 476 477 516 518 541 546 575 583 589 604 608 609 689 720
721

⑫公開特許公報 (A)

昭54—74898

⑪Int. Cl.²
C 08 G 59/14識別記号 ⑫日本分類
26(5) K 0庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)6月15日
7823—4 J発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭エポキシ樹脂の製造方法

⑯発明者 川原宏

横浜市緑区美しが丘3—51—7

⑰特 願 昭52—142268

⑰出 願 人 旭硝子株式会社

⑱出 願 昭52(1977)11月29日

東京都千代田区丸の内2丁目1

⑲発 明 者 大塚巖弘

番2号

横浜市戸塚区戸塚町2342—16

⑳代 理 人 弁理士 内田明

外1名

明 細 書

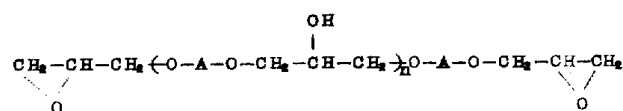
1. 発明の名称 エポキシ樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 1, 2—エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂(a)を二価フェノール類と反応させて高分子量エポキシ樹脂(b)を製造する方法において、触媒として第4級アンモニウム塩を使用することを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法。

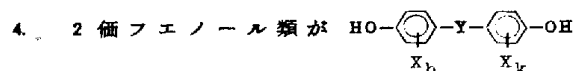
2. エポキシ樹脂(a)が二価フェノール類、二価アルコール類あるいはこれらの組み合わせとエピクロルヒドリンより製造されるエポキシ樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲1のエポキシ樹脂の製造方法。

3. エポキシ樹脂(a)が



(n: 0~4の整数 A: 2価フェノール類残基)で表わされるエポキシ樹脂であること

を特徴とする特許請求の範囲1のエポキシ樹脂の製造方法。

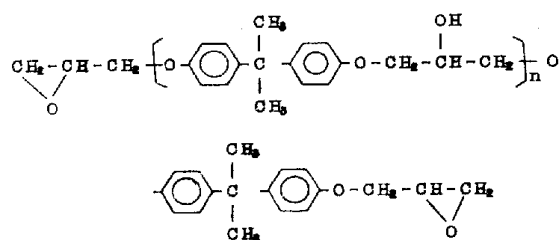


Y: 炭素数1~5のアルキレン基あるいはハロゲン化アルキレン基、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{B}-$ 、 $-\text{BO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、
X: ClあるいはBr、h, k: 0~4の整数で表わされるビスフェノール類であることを特徴とする特許請求の範囲1のエポキシ樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は低分子量エポキシ樹脂より高分子量エポキシ樹脂を製造する方法に関するものである。

エポキシ樹脂はエポキシ基を2個以上有する熱硬化性樹脂であり、注型、FRP、接着剤、塗料その他の用途に広く使用されている。エポキシ樹脂の内、代表的なものは、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから製造される一般式



で表わされるエポキシ樹脂で、 n は0以上の整数である。このエポキシ樹脂の内、特に高分子量のもの、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから製造する場合には、生成物の粘度が高く、脱塩酸反応および副生する食塩の除去などは困難である。このため、高分子量エポキシ樹脂を製造する方法として、低分子量エポキシ樹脂を2価フェノールと反応させ、高分子量のエポキシ樹脂を製造する方法が知られている。しかし、この方法では、フェノール性水酸基とエポキシ基の反応が遅く、しかも高温で反応を行う場合でも反応は一般に不完全であるため、この方法により得られた製品は熱安定性が悪いという欠点を有する。即ち、高温下に長時間放

置した場合、軟化点、エポキシ当量等の物性値が大きく変化する。

触媒である第4級アンモニウム塩は $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$ で表わされる化合物であり、 R^1, R^2, R^3, R^4 はそれぞれ同一のあるいは異なる1個の有機基である。特に、 R^1, R^2, R^3, R^4 の少くとも3個はアルキル基であり、広く使用されているものは4個の有機基がアルキル基であるテトラアルキルアンモニウム塩である。また、4個の有機基の内少くとも1個がアルキル基であり、他がフェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などの芳香族炭化水素基であつても良い。これら触媒の内特に好ましくは常温で液状のものである。

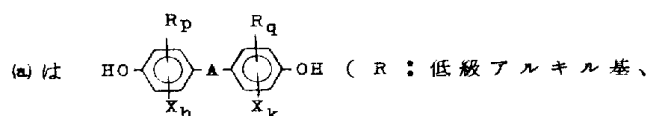
具体的な第4級アンモニウム塩としては、たとえばメチルトリカブリンルアンモニウムクロライド、メチルトリヘキシルアンモニウムブロマイド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラプロピルアンモニウムクロライド、ノニヘキサデシルトリブチルアンモニウムクロライドなどがある。またその使用量は特に限定されるものではないが、好ましくは2価フェノール類1モルに対して0.0001~0.005モルが適当である。高分子量エポキシ樹脂(b)の分子量は、原料エポキシ樹脂(a)と2価フェノール類との使用比

率に依存する。比較的分子量の高いエポキシ樹脂(a)を得るためには、1当量のエポキシ樹脂(a)を1当量よりも少い二価フェノール類と反応させる。数的に表わせば、本発明の使用反応成分の比率は、1当量のエポキシ樹脂(a)に対し、約0.1~0.9のフェノール性水酸基当量である。これにより、エポキシ樹脂(b)の分子量は、エポキシ樹脂(a)の分子量よりも、その約0.4~1.5倍だけ増大する。

反応の方法は特に限定されるものではないが、最も簡単で一般的な方法は、エポキシ樹脂(a)、二価フェノール類および触媒を無溶媒の状態に必要な温度下(たとえば通常100~200℃)で所定のエポキシ当量および平均分子量となるまで加熱攪拌することであり、この場合着色や分解を防ぐために不活性気体を通じるのが望ましい。その他、溶媒に原料を溶解して反応を行うこともできる。

本発明における原料であるエポキシ樹脂(a)は、低分子量あるいは低融点のエポキシ樹脂が用い

られる。このエポキシ樹脂(a)は、2価フェノール、2価アルコールとエピクロルヒドリンより製造されるエポキシ樹脂の他、3価以上のフェノール類、3価以上のアルコール類とエピクロルヒドリンより製造されるエポキシ樹脂やその他ポリオレフィン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂が使用できる。好ましいエポキシ樹脂



X: ハロゲン、p, q: 0~4の整数、h, k: 0~4の整数 $p+h \leq 4$, $q+k \leq 4$, A: 炭素数1~5のアルキル基あるいはハロゲン化アルキル基、 $-SO_2-$, $-SO-$, $-S-$, $-CO-$, または $-O-$) で表わされるビスフェノール類とエピクロルヒドリンから製造されるエポキシ樹脂である。特に好ましいビスフェノール類は p, q が0であるたとえばビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA、テトラクロルビスフェノールA、ビ

スフェノールB、テトラブロムビスフェノールB、ビスフェノールFなどである。これらは単独で、あるいは2種以上を併用してエピクロルヒドリンと反応させ、エポキシ樹脂とされる。これらエポキシ樹脂(a)は通常分子量の異なる複数の化合物の混合物である。

低融点のエポキシ樹脂(a)の融点は特に限定されるものではないが、好ましくは約80℃以下のもの、特に約60℃以下のものが適している。その平均分子量はハロゲンを含まないものでは約1,000以下である。

エポキシ樹脂(a)と反応させる2価フェノールとしては、エポキシ樹脂(a)の原料と同一のあるいは異なる種類の2価フェノール類が使用される。特に前記のビスフェノール類が好ましい。

得られるエポキシ樹脂(b)は原料エポキシ樹脂(a)の2分子あるいは3以上の分子が2価フェノールを介して結合したエポキシ樹脂と場合によつては未反応のエポキシ樹脂との混合物である。その平均分子量はエポキシ樹脂(a)の平均分子量

の約0.4~約1.5倍増大する。本発明により得られたエポキシ樹脂(b)は原料エポキシ樹脂(a)に比較して高融点であり、かつ従来の方法で得られた高融点エポキシ樹脂に比較して着色度が少ない。しかも、熱安定性が良好であり、加熱下におけるエポキシ当量、融点、その他の性質の変化が少い。このエポキシ樹脂(b)は積層用、成形材料用、粉末塗装用等高融点のエポキシ樹脂を使用する用途に適している。また接着剤用、塗装用、注型含浸用、あるいはその他エポキシ樹脂が用いられる用途に使用できる。

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び外部加熱源を備えた容器内にエポキシ当量190、常温で液状のビスフェノールA-エピクロルヒドリン系エポキシ樹脂268部(重量部、以下同じ)、テトラブロムビスフェノールA149部

を加えた。容器を加熱し温度が150℃に達しかつ系が均一になつた後、メチルトリカブリリルアンモニウムクロライド(商品名Aliquat 336分子量442)0.16部を加え、150℃で5時間加熱攪拌した。得られたエポキシ樹脂はエポキシ当量505.5で、ブチルカルビトール中の40wt%固形分における色相はガードナー1以下であつた。このエポキシ樹脂の熱安定性を試験するために120℃の炉中で30時間加熱したところ、エポキシ当量507、となりその変化はわずかであつた。

実施例2

実施例1と同じエポキシ樹脂284.5部、ビスフェノール107.5部、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド0.075部を使用し、実施例1と同じ操作で150℃で240分間反応させた。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は830、色相はガードナー1以下であつた。このエポキシ樹脂を120℃の炉中で30時間加熱したところ、エポキシ当量は836となつ

た。

実施例 3

実施例 1 と同じエポキシ樹脂 299 部、ビスフェノール A 91.3 部、メチルトリヘキシルアンモニウムブロマイド 0.2 部を使用し、実施例 1 と同じ操作で 150℃、180 分間反応させた。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 511、色相はガードナー 1 以下であつた。このエポキシ樹脂を 120℃の炉中で 30 時間加熱したところエポキシ当量は 513 となつた。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一